

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

28. 1. 2004

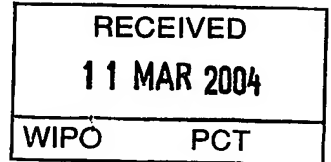
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年12月18日

出願番号  
Application Number: 特願2003-421463  
[ST. 10/C]: [JP 2003-421463]

出願人  
Applicant(s): TDK株式会社

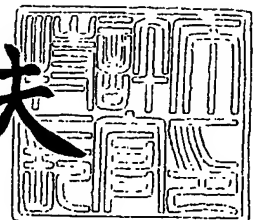


PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 2月27日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】	特許願
【整理番号】	99P06380
【提出日】	平成15年12月18日
【あて先】	特許庁長官 殿
【国際特許分類】	H01F 1/00
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】	坂本 篤司
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】	中村 英樹
【発明者】	
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋一丁目 1 3 番 1 号 T D K株式会社内
【氏名】	中根 誠
【特許出願人】	
【識別番号】	000003067
【氏名又は名称】	T D K株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100100077
【弁理士】	
【氏名又は名称】	大場 充
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	085823
【納付金額】	21,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項1】

一般式  $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_x Si_z A_v$  (ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd、AはN及びCの1種又は2種) からなり、前記一般式のモル比が、 $x=10\sim 12.5$ 、 $y=(8.3-1.7\times z)\sim 12$ 、 $z=0.2\sim 2$ 、 $v=0.1\sim 3$ 、 $w=0\sim 30$ であるとともに、 $(Fe+Co+Ti+Si)/R>12$ を満足する組成を有し、

平均結晶粒径が200nm以下である粒子の集合からなることを特徴とする永久磁石粉末。

## 【請求項2】

前記粒子はThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相を主相とすることを特徴とする請求項1に記載の永久磁石粉末。

## 【請求項3】

前記粒子は実質的にThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相の単相組織からなることを特徴とする請求項1に記載の永久磁石粉末。

## 【請求項4】

Rの70モル%以上をNdが占めることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の永久磁石粉末。

## 【請求項5】

一般式  $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_x Si_z$  (ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd) からなり、前記一般式のモル比が、 $x=10\sim 12.5$ 、 $y=(8.3-1.7\times z)\sim 12$ 、 $z=0.2\sim 2$ 、 $w=0\sim 30$ であるとともに、 $(Fe+Co+Ti+Si)/R>12$ を満足する組成を有し、急冷凝固処理が施された粉末を作製し、

前記粉末を、不活性雰囲気中にて650～850℃の温度範囲で0.5～120hr保持する熱処理を施し、

前記熱処理が施された前記粉末に対して窒化処理又は炭化処理を施すことを特徴とする永久磁石粉末の製造方法。

## 【請求項6】

前記急冷凝固処理が施された前記粉末は、その組織がアモルファス相、アモルファス相と結晶相の混相又は結晶相のいずれかであることを特徴とする請求項5に記載の永久磁石粉末の製造方法。

## 【請求項7】

前記急冷凝固処理が単ロール法によるものであり、用いられるロールの周速が10～100m/sであることを特徴とする請求項5又は6に記載の永久磁石粉末の製造方法。

## 【請求項8】

前記熱処理は、アモルファス相を結晶化するか、又は結晶相を構成する結晶粒子の粒径を調整することを特徴とする請求項5～7のいずれかに記載の永久磁石粉末の製造方法。

## 【請求項9】

永久磁石粉末と、

前記永久磁石粉末が分散する樹脂相と、を備えるボンド磁石であって、

前記永久磁石粉末を構成する結晶質の硬質磁性粒子は、一般式  $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_x Si_z A_v$  (ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd、AはN及びCの1種又は2種) からなり、前記一般式のモル比が、 $x=10\sim 12.5$ 、 $y=(8.3-1.7\times z)\sim 12$ 、 $z=0.2\sim 2$ 、 $v=0.1\sim 3$ 、 $w=0\sim 30$ であるとともに、 $(Fe+Co+Ti+Si)/R>12$ の組成を満足することを特徴とするボンド磁石。

## 【請求項10】

前記硬質磁性粒子は、平均結晶粒径が200nm以下であることを特徴とする請求項9に記載のボンド磁石。

【書類名】明細書

【発明の名称】永久磁石粉末、永久磁石粉末の製造方法及びボンド磁石

【技術分野】

【0001】

本発明はモータ等の電気機器に使用される永久磁石の材料となる磁石粉末に関し、特にボンド磁石用材料として最適な高い残留磁化と保磁力を有する磁石粉末及びこの磁石に関する。

【背景技術】

【0002】

従来からボンド磁石等に用いられる永久磁石粉末としてはSmCo磁石粉末やNdFeB磁石粉末が知られており、特に急冷凝固法で得られるNd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B<sub>1</sub>相を有する磁石粉末は広く使われている。

現在実用化されているこれらの磁石粉末は高価な希土類金属を用いており、特にSmは高価でありそれに比較して安価なNdからなるNdFeB磁石粉末においても約30wt%のNdを含んでおり、原料コストの低減を目的として安価な原料を元にした組成で構成される磁石材料が望まれている。

【0003】

その中で、体心正方晶もしくはThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する希土類-鉄系磁石材料が、例えば特許文献1（特開昭63-273303号公報）、特許文献2（特開平5-65603号公報）および特許文献3（特開2000-114017号公報）に報告されている。

特許文献1は、式R<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>A<sub>z</sub>Fe<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>（式中RはYを含む希土類元素、AはB、C、Al、Si、P、Ga、Ge、Sn、S、Nの各々1種以上であり、重量百分率でxは12~30%、yは4~10%、zは0.1~8%、aは55~85%、bは34%以下である）で示される希土類永久磁石を開示している。特許文献1において、A元素は、原子間に入りFe間距離を好ましい方向に変化させるものであることが述べられている。

【0004】

特許文献2は、RをY、Thおよびすべてのランタノイド元素からなる群の中から選ばれた1種または2種以上の元素の組合せ、XをN（窒素）もしくはB（硼素）もしくはC（炭素）またはこれらの元素の組合せとするとき、原子百分率で、R：3~30%、X：0.3~50%を含み、残部が実質的にFeから成り、主相が体心正方晶構造を有する鉄-希土類系永久磁石材料を開示している。特許文献2は、Feの一部をM元素（Ti、Cr、V、Zr、Nb、Al、Mo、Mn、Hf、Ta、W、Mg、Si、Sn、Ge、Gaからなる群の中から選ばれた1種または2種以上の元素の組合せ）で置換することにより、原子百分率で、M：0.5~30%を含むようにすることもさらに提案している。特許文献2において、M元素は体心正方晶構造を生成する上で大きな効果を有する元素と位置付けている。

【0005】

また、特許文献3は、一般式（R<sub>1-u</sub>M<sub>u</sub>）（Fe<sub>1-v-w</sub>Co<sub>v</sub>T<sub>w</sub>）<sub>x</sub>A<sub>y</sub>（式中のR、M、T、Aは、それぞれR：Yを含む希土類元素から選ばれる少なくとも1つの元素、M：Ti、Nbから選ばれる少なくとも1つの元素、T：Ni、Cu、Sn、V、Ta、Cr、Mo、W、Mnから選ばれる少なくとも1つの元素、A：Si、Ge、Al、Gaから選ばれる少なくとも1つの元素、であり、u、v、w、xおよびyは、それぞれ0.1≤u≤0.7、0≤v≤0.8、0≤w≤0.1、5≤x≤12、0.1≤y≤1.5である）にて表わされ、主たる硬磁性相がThMn<sub>12</sub>型結晶構造であることを特徴とする永久磁石材料を開示している。特許文献3では、M元素でR元素を置換することによりThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相（以下、ThMn<sub>12</sub>相）の安定化元素であるSi、Geなどの量を低減できることが述べられている。

【0006】

【特許文献1】特開昭63-273303号公報

【特許文献2】特開平5-65603号公報

【特許文献3】特開2000-114017号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

希土類永久磁石には、高特性であることが要求される一方、低コストであることも要求される。希土類永久磁石を構成する希土類元素の中で、NdはSmに比べて安価であることから、高価なSmと比べて安価なNdが希土類元素の主体をなすことが望ましい。ところが、Ndを用いるとThMn<sub>12</sub>相の生成が困難であり、その作製に多くの非磁性不純物、および高温、長時間の熱処理を必要とする。また、多くの非磁性不純物を用いることから十分な特性を得ることができなかった。例えば、前述の特許文献2においては900℃で7日間の焼鈍を施しており、また、特許文献3においては一部の例外を除いて希土類元素としてSmのみを用いている。

そこで本発明は、希土類元素としてNdを用いた場合でもThMn<sub>12</sub>相を容易に生成することのできる永久磁石粉末及びその製造方法を提供することを課題とする。また本発明は、そのような永久磁石粉末を用いたボンド磁石の提供を課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、所定量のTi、SiおよびNを同時に添加することにより、ThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相が希土類元素としてNdを用いた場合においても容易に作製され、永久磁石用の硬質磁性組成物として十分な特性が得られることを見出した。ただし、この組成物は保磁力が数百Oeと小さく、実用的な永久磁石粉末としては不十分であった。

そこで本発明者は、その組成物の結晶組織を微細化したところ、永久磁石粉末として十分な保磁力を発現できることを知見した。

【0009】

本発明は以上に基づく永久磁石粉末であって、一般式 $R(Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_xSi_zAv$ （ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd、AはN及びCの1種又は2種）からなり、前記一般式のモル比が、 $x=10\sim12.5$ 、 $y=(8.3-1.7\times z)\sim12$ 、 $z=0.2\sim2$ 、 $v=0.1\sim3$ 、 $w=0\sim30$ であるとともに、 $(Fe+Co+Ti+Si)/R>12$ を満足する組成を有し、平均結晶粒径が200nm以下である粒子の集合からなることを特徴とする。

【0010】

本発明の永久磁石粉末において、粉末を構成する各粒子はThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相を主相とし、特に実質的にThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相の単相組織からなることが望ましい。

また本発明の永久磁石粉末において、Rの70モル%以上をNdが占める形態であっても実質的にThMn<sub>12</sub>型結晶構造を有する相の単相組織を得ることができるので、コスト低減に有利である。

【0011】

本発明の永久磁石粉末は、上述のように、微細な結晶組織を有するところに特徴がある。そしてこのように微細な結晶組織は、急冷凝固処理されたアモルファス又は微細結晶質の粉末に対して所定の熱処理を施すことにより実現される。したがって本発明は、平均粒径が一般式 $R(Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_xSi_z$ （ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd）からなり、前記一般式のモル比が、 $x=10\sim12.5$ 、 $y=(8.3-1.7\times z)\sim12$ 、 $z=0.2\sim2$ 、 $w=0\sim30$ であるとともに、 $(Fe+Co+Ti+Si)/R>12$ を満足する組成を有し、急冷凝固処理が施された粉末を作製し、この粉末を、不活性雰囲気中にて600～850℃の温度範囲で0.5～120hr保持する熱処理を施し、熱処理が施された粉末に対して窒化処理又は炭化処理を施すことを特徴とする永久磁石粉末の製造方法を提供する。

## 【0012】

本発明の永久磁石粉末の製造方法において、急凝固処理が施された粉末は、アモルファス相、アモルファス相と結晶相の混相又は結晶相のいずれかの組織を呈する。この中では、次に行われる熱処理後の結晶粒径の制御の容易性からアモルファス相と結晶相の混相、特に結晶相がリッチな混相とすることが望ましい。

## 【0013】

本発明の永久磁石粉末の製造方法において、急凝固処理の具体的な方法は問わないが、単ロール法を適用することが生産性、冷却凝固後に安定して所望の組織が得られること等の理由により望ましい。単ロール法を適用する場合のロールの周速は10～100m/sとすることが望ましい。得たい合金の組成、溶湯を吐出するノズル孔径、ロール材質等の他の条件によっても若干の相違はあるものの、この範囲で急凝固処理された粉末は、アモルファス相、アモルファス相と結晶相の混相又は結晶相のいずれかの組織を呈することができる。

本発明の永久磁石粉末の製造方法において、急凝固処理が施された粉末に対して行う熱処理は、アモルファス相を結晶化するか、又は結晶相を構成する結晶粒子の粒径を調整するものとなる。

## 【0014】

本発明により得られる永久磁石粉末を用いることにより、ボンド磁石を作製することができる。このボンド磁石は、永久磁石粉末と、永久磁石粉末が分散する樹脂相と、を備えており、永久磁石粉末を構成する結晶質の硬質磁性粒子は、一般式 $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_xSi_zAv$ （ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd、AはN及びCの1種又は2種）からなり、一般式のモル比が、 $x=10\sim12.5$ 、 $y=(8.3-1.7\times z)\sim12$ 、 $z=0.2\sim2$ 、 $v=0.1\sim3$ 、 $w=0\sim30$ であるとともに、 $(Fe+Co+Ti+Si)/R>12$ の組成を満足することを特徴とする。

## 【0015】

本発明のボンド磁石における硬質磁性粒子は、平均結晶粒径が200nm以下であることが、磁気特性の観点から望ましい。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、希土類元素としてNdを用いた場合でもThMn<sub>12</sub>相を容易に生成することのできる永久磁石粉末及びその製造方法を提供することができる。また本発明は、そのような永久磁石粉末を用いたボンド磁石を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

以下、本発明の永久磁石粉末、その製造方法及びボンド磁石について、その最良の形態を含む実施の形態を説明する。

はじめに、本発明における各元素の限定理由を説明する。

## &lt;R（希土類元素）&gt;

Rは高い磁気異方性を得るのに必須な元素である。硬質磁性相としてのThMn<sub>12</sub>相を生成するためにはSmを用いるのが有利であるが、本発明ではコスト的メリットを得るためにRの50モル%以上をNdで占めることとする。本発明はRの50モル%以上をNdで占めながらもThMn<sub>12</sub>相を容易に生成することを可能とする。ただし、Ndのほかに希土類元素を含むことを本発明は許容する。その場合、Y、La、Ce、Pr、Smの1種又は2種以上をNdとともに含むことができる。このように、本発明における希土類元素はYを含む概念を有している。この中でPrはNdとほぼ同等の性質を示すことから、特性においてもNdと同等の値が得られるため特に好ましい。本発明によれば、Rに占めるNdの割合が70モル%以上、あるいは90モル%以上と高い場合であっても、硬質磁性相であるThMn<sub>12</sub>相からなる単相組織を得ることができる。後述する実験例に示すように、本発明によれば、RがNdのみ、つまりRの100%をNdが占める場合であって

も、硬質磁性相である  $\text{ThMn}_{12}$  相からなる単相組織を得ることができる。

#### 【0018】

##### <Si>

Si は Ti と同時に R (Nd)、Fe に対し添加させることにより、硬質磁性相としての  $\text{ThMn}_{12}$  相の安定化に寄与する。このとき、Si は  $\text{ThMn}_{12}$  相の格子間に侵入して結晶格子を縮小させる効果を持つ。Si の量が 0.2 未満 (モル比、以下同様) にすると  $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$  型結晶構造を有する相 (以下、 $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$  相) が析出し、2.3 を超えると  $\alpha\text{-Fe}$  が析出する傾向にある。したがって、本発明では Si の量である  $z$  を 0.2 ~ 2.3 の範囲とすることを推奨する。望ましい Si 量 ( $z$ ) は 0.2 ~ 2、さらに望ましい Si 量 ( $z$ ) は 0.2 ~ 1 である。なお、Si については、Fe、Co、Ti、R との関係で (Fe のモル比 + Co のモル比 + Ti のモル比 + Si のモル比) / (R のモル比) > 12 を満足するように含まれることが望ましいが、この点については後述する。

#### 【0019】

Ti は Fe を置換することにより  $\text{ThMn}_{12}$  相の生成に寄与する。この効果を十分に得るためには、Si 量との関係で Ti 量 ( $y$ ) の下限を設定することが必要である。つまり、後述する実験例にて示すように、Ti 量 ( $y$ ) が  $(8.3 - 1.7 \times z (\text{Si 量}))$  未満になると  $\alpha\text{-Fe}$  及び  $\text{Mn}_2\text{Th}_{17}$  相が析出する。また、Ti 量 ( $y$ ) が 12 を超えると飽和磁化の減少が著しくなる。したがって本発明では、Ti 量 ( $y$ ) を  $(8.3 - 1.7 \times z (\text{Si 量})) \sim 12$  とする。望ましい Ti 量 ( $y$ ) は  $(8.3 - 1.7 \times z (\text{Si 量})) \sim 12$ 、さらに望ましい Ti 量 ( $y$ ) は  $(8.3 - 1.7 \times z (\text{Si 量})) \sim 9$  である。

また、Fe 量と Ti 量の和 ( $x$ ) が、10 未満では飽和磁化および異方性磁界がともに低く、また、12.5 を超える  $\alpha\text{-Fe}$  が析出する。したがって、本発明では Fe 量と Ti 量の和 ( $x$ ) を 10 ~ 12.5 とする。望ましい  $x$  は 11 ~ 12.5 である。

#### 【0020】

<A (N (窒素) 及び C (炭素) の 1 種又は 2 種) >

A は  $\text{ThMn}_{12}$  相の格子間に侵入する事によって  $\text{ThMn}_{12}$  相の格子を拡大させ、磁気特性の改善に有効な元素である。しかし、A 量 ( $v$ ) が 3 を超えると  $\alpha\text{-Fe}$  の析出が見られる。また、0.1 以下では磁気特性の改善効果を十分得ることができない。したがって、本発明では A 量 ( $v$ ) を 0.1 ~ 3 とする。望ましい A 量 ( $v$ ) は 0.3 ~ 2.5、さらに望ましい A 量 ( $v$ ) は 1 ~ 2.5 である。

#### 【0021】

<Fe、Fe-Co>

本発明による硬質磁性組成物は、上記元素以外を実質的に Fe とするが、Fe の一部を Co で置換することが有効である。後述する実験例で説明するように、Co を添加することにより、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) 及び異方性磁界 ( $H_A$ ) が増大する。Co の量は、30 以下のモル比で添加するのが望ましく、5 ~ 20 の範囲とするのがより望ましい。なお、Co の添加は必須ではない。

#### 【0022】

<(Fe のモル比 + Co のモル比 + Ti のモル比 + Si のモル比) / (R のモル比) > 12>

Fe、Co、Ti 及び Si の個々の含有量は前述したとおりであるが、本発明の硬質磁性組成物を  $\text{ThMn}_{12}$  相単相組織とする上で、 $(\text{Fe} + \text{Co} + \text{Ti} + \text{Si}) / \text{R} > 12$  の条件を満足することが重要である。後述する実験例で示すように、上記条件を満たさない場合には飽和磁化が低い。

#### 【0023】

上述した組成範囲の限定理由の根拠となる実験結果を以下に示す。

##### <実験例 1>

はじめに、相状態、磁気的な特性に関する Z 値 (Si 量) 依存性の実験結果 (実験 1) について説明する。

高純度のNd、Fe、Ti、Siメタルを原料に用い、合金組成としてNd-(Ti<sub>8.3</sub>Fe<sub>91.7</sub>)<sub>12</sub>-Si<sub>2</sub>の組成となるように、Ar雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが38 $\mu$ mのふるいを通した後に、430~520℃の温度で100時間、窒素雰囲気中で保持する熱処理(窒化)を行った。熱処理後の各試料について、化学組成分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化( $\sigma_s$ )及び異方性磁界( $H_A$ )の測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0024】

なお、構成される相の同定は、X線回折法及び熱磁気曲線の測定に基づいて行った。X線回折はCu管球を用い15kWの出力にて測定を行い、ThMn<sub>12</sub>相以外のピークの有無を確認した。ただし、Mn<sub>2</sub>Th<sub>17</sub>相のピークはThMn<sub>12</sub>相のピークとほぼ一致するためX線回折法のみで確認することが困難なこともあり、構成される相の同定に熱磁気曲線も用いる。また、熱磁気曲線は2kOeの磁場を印加して測定を行い、ThMn<sub>12</sub>相以外の相に対応するT<sub>c</sub>(キュリー温度)の発現有無を確認した。なお、本発明において、「ThMn<sub>12</sub>相の単相組織である」とは、以上のX線回折法によりThMn<sub>12</sub>相以外の相のピークが観察されず、かつ以上の熱磁気曲線の測定によりThMn<sub>12</sub>相以外の相に対応するT<sub>c</sub>が確認されないとともに、当該T<sub>c</sub>よりも高温側で残存する磁化が0.05以下であることをいい、検出されない程度の不可避不純物及び未反応物等が含まれていてもかまわない。例えば、アーク溶解では溶解中の熱均一度が不十分であり、わずかな未反応相(例えばNd、 $\alpha$ -Fe等)が残存することがあり、また試料ホルダーからのCu等が不可避不純物として含まれることがあるが、X線回折及び熱磁気曲線の測定にて検出されない限りこれを考慮しない。構成される相の同定に関する具体例を図5、図6に基づいて説明する。

#### 【0025】

図5は、後述する試料No. 4、7及び45のX線回折測定結果を示すチャートであるが、ThMn<sub>12</sub>相を示すピークのみが観察された。ただし、試料No. 7では、 $\alpha$ -Feのピークを確認することができる。なお、上述したように、Mn<sub>2</sub>Th<sub>17</sub>相のピークはThMn<sub>12</sub>相のピークと重なっているため、このチャート上で両者の区別をすることができない。また、図6は試料No. 4、7、45及び33の熱磁気曲線を示している。400℃近傍にThMn<sub>12</sub>相のT<sub>c</sub>が存在する。また、Mn<sub>2</sub>Th<sub>17</sub>相(2-17相)のT<sub>c</sub>は、図6に示すように、ThMn<sub>12</sub>相のT<sub>c</sub>より低温側に確認される(試料No. 33)。ここではThMn<sub>12</sub>相のT<sub>c</sub>以外のT<sub>c</sub>が確認されず、かつこのT<sub>c</sub>より高温側で残存する磁化が0.05以下であるときに単相と認定した。つまり、試料No. 4及び45は、ThMn<sub>12</sub>相のT<sub>c</sub>以外のT<sub>c</sub>が確認されず、かつこのT<sub>c</sub>より高温側で残存する磁化が0.05以下であるため、ThMn<sub>12</sub>相の単相組織と同定した。また、試料No. 7は、ThMn<sub>12</sub>相のT<sub>c</sub>以外のT<sub>c</sub>が確認されなかったが、このT<sub>c</sub>より高温側で残存する磁化が0.05を超えていることと図5より、ThMn<sub>12</sub>相の他に $\alpha$ -Feが析出しているものと同定する。さらに、試料No. 33は、Mn<sub>2</sub>Th<sub>17</sub>相のT<sub>c</sub>が確認され、かつThMn<sub>12</sub>相のT<sub>c</sub>より高温側で残存する磁化が0.05を超えていることから、ThMn<sub>12</sub>相の他にMn<sub>2</sub>Th<sub>17</sub>相および $\alpha$ -Feが析出しているものと同定する。

以上のように、図5(X線回折)及び図6(熱磁気曲線)の両者において、相構成がThMn<sub>12</sub>相以外の相が確認されない場合に、本発明ではThMn<sub>12</sub>相の単相組織であると定義する。

#### 【0026】

また、飽和磁化( $\sigma_s$ )及び異方性磁界( $H_A$ )は、VSM(Vibrating Sample Magnetometer: 振動試料型磁力計)を用いて最大印加磁界20kOeで測定した磁化容易軸方向の磁化曲線及び磁化困難軸方向の磁化曲線に基づいて求めている。ただし、測定の便宜上、飽和磁化( $\sigma_s$ )は磁化容易軸方向の磁化曲線上で最大の磁化の値とした。また、異方性磁界( $H_A$ )は、磁化困難軸方向の磁化曲線上の10kOeにおける接線が、飽和磁化( $\sigma_s$ )の値と交差する磁界の値で定義した。

#### 【0027】



【表1】

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	$\sigma_s$ [emu/g]	H <sub>A</sub> [kOe]	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
1	8.3	11.9	0.2	1.6	0	143.8	51.5	12.1	8.0	0
2	8.2	11.9	0.5	1.5	0	143.5	52.1	12.4	7.5	0
3	8.2	12.1	1.0	1.5	0	140.8	55.4	13.1	6.6	0
4	8.2	12.0	1.5	1.3	0	138.2	58.2	13.5	5.8	0
5	8.1	11.9	2.0	1.4	0	136.8	59.8	13.9	4.9	0
6	8.3	12.1	0	1.4	0	141.8	28.9	12.1	8.3	2
7	8.3	12.1	2.5	1.4	0	129.5	35.7	14.6	4.1	1
8	8.2	9.8	2.5	1.5	0	115.2	29.8	12.3	4.1	0

相構成  
 0: 1-12相のみ  
 1: 1-12相+ $\alpha$ -Fe  
 2: 1-12相+2-17相+ $\alpha$ -Fe

## 【0028】

表1に示すように、Siが添加されていない試料No. 6ではThMn<sub>12</sub>相（以下、1-12相）の他に、Mn<sub>2</sub>Th<sub>17</sub>相（以下、2-17相）及び $\alpha$ -Feが存在しており、特に異方性磁界（H<sub>A</sub>）が低い。これに対して、Siを添加した試料No. 1～5は、1-12相の単相になり1-12相が安定化することがわかる。そして、これら1-12相が単相の組成物は、130emu/g以上の飽和磁化（ $\sigma_s$ ）、50kOe以上の異方性磁界（H<sub>A</sub>）を得ることができる。しかし、Si量が2.5の試料No. 7では $\alpha$ -Feが析出し、かつ特性が低下する。また、Fe+Ti量が10未満でかつSi量が2.5の試料No. 8は、飽和磁化（ $\sigma_s$ ）および異方性磁界（H<sub>A</sub>）ともに著しく低下する。なお、軟磁性である $\alpha$ -Feが存在すると、その部分が低い磁界（減磁界）で逆磁区を発生させる。したがって、硬質磁性相成分の磁区の反転を容易に進める結果として保磁力が低くなるから、保磁力が要求される永久磁石にとって $\alpha$ -Feの存在は望ましくない。

試料No. 1～5の範囲においては、Si量が多いほど異方性磁界（H<sub>A</sub>）が高く、逆にSi量が少ないほど飽和磁化（ $\sigma_s$ ）が高くなる傾向にある。

## 【0029】

## &lt;実験例2&gt;

実験例1と同様にしてNd-(Ti<sub>8.3</sub>Fe<sub>91.7</sub>)<sub>x</sub>-Si<sub>z</sub>-N<sub>1.5</sub>の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化（ $\sigma_s$ ）及び異方性磁界（H<sub>A</sub>）の測定を行った。その結果を表2に示す。

なお、実験例2は、相構成、飽和磁化（ $\sigma_s$ ）及び異方性磁界（H<sub>A</sub>）に対する、x（Fe量+Ti量）およびx+z（Fe量+Ti量+Si量）の影響を確認するために行った実験である。

## 【0030】

【表 2】

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	$\sigma_s$ [emu/g]	H <sub>A</sub> [kOe]	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
9	8.0	11.2	1.0	1.6	0	130.0	54.6	12.2	6.6	0
10	8.3	12.2	1.0	1.5	0	142.7	55.1	13.2	6.6	0
11	8.3	12.5	1.0	1.5	0	145.2	54.9	13.5	6.6	0
12	8.2	10.1	2.0	1.6	0	121.6	57.4	12.1	4.9	0
13	8.1	10.5	1.9	1.5	0	124.8	59.0	12.4	5.1	0
14	8.1	10.9	1.9	1.5	0	127.4	58.6	12.8	5.1	0
15	8.0	12.2	2.0	1.4	0	135.9	58.9	14.2	4.9	0
16	8.2	12.5	2.0	1.5	0	138.2	58.4	14.5	4.9	0
17	8.3	9.5	1.1	1.5	0	116.8	30.2	10.6	6.4	0
18	8.3	10.0	1.0	1.4	0	118.0	32.0	11.0	6.6	0
19	8.2	10.5	1.0	1.5	0	119.2	33.9	11.5	6.6	0
20	8.3	12.7	1.0	1.6	0	145.9	46.2	13.7	6.6	1
21	8.1	9.5	2.0	1.6	0	114.8	49.5	11.5	4.9	0
22	8.3	12.7	2.0	1.6	0	137.8	45.8	14.7	4.9	1

相構成 0: 1-12相のみ  
 1: 1-12相+ $\alpha$ -Fe  
 2: 1-12相+2-17相+ $\alpha$ -Fe

## 【0031】

表2に示すように、xが10未満（試料No. 17、21）では飽和磁化（ $\sigma_s$ ）が120 emu/g未満であり、z（Si量）が1.1と低い試料No. 17では異方性磁界（H<sub>A</sub>）が30程度とともに低い。逆にxが12.5を超える（試料No. 20、22）と $\alpha$ -Feが析出してしまう。また、xが10～12.5の範囲にあったとしても、x+zが12以下（試料No. 18、19）になると、飽和磁化（ $\sigma_s$ ）が120 emu/g未満、異方性磁界（H<sub>A</sub>）が30 kOe程度とともに低い。

以上に対して、xが10～12.5の範囲にあり、かつx+zが12を超えていると（試料No. 9～16）、120 emu/g以上の飽和磁化（ $\sigma_s$ ）、50 kOe以上の異方性磁界（H<sub>A</sub>）の特性を有し、かつ1-12相単相組織を得ることができる。

## 【0032】

## &lt;実験例3&gt;

実験例1と同様にしてNd-(Ti<sub>y</sub>Fe<sub>100-y</sub>)-Si<sub>1.0</sub>-N<sub>1.5</sub>、Nd-(Ti<sub>y</sub>Fe<sub>100-y</sub>)-Si<sub>1.5</sub>-N<sub>1.5</sub>、Nd-(Ti<sub>y</sub>Fe<sub>100-y</sub>)-Si<sub>2.0</sub>-N<sub>1.5</sub>の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化（ $\sigma_s$ ）及び異方性磁界（H<sub>A</sub>）の測定を行った。その結果を表3に示す。

なお、実験例3は、相構成、飽和磁化（ $\sigma_s$ ）及び異方性磁界（H<sub>A</sub>）に対する、y（Ti量）の影響を確認するために行った実験である。

## 【0033】

【表 3】

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	$\sigma_s$ [emu/g]	H <sub>A</sub> [kOe]	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
23	6.6	12.1	1.0	1.3	0	145.0	57.1	13.1	6.6	0
24	7.5	12.1	1.0	1.5	0	143.8	57.0	13.1	6.6	0
25	10.0	11.9	1.0	1.5	0	135.1	50.3	12.9	6.6	0
26	5.8	12.2	1.5	1.4	0	146.2	62.0	13.7	5.8	0
27	6.7	12.0	1.5	1.4	0	143.0	61.8	13.5	5.8	0
28	7.5	11.9	1.5	1.5	0	141.2	60.4	13.4	5.8	0
29	4.9	11.9	2.0	1.4	0	142.5	63.8	13.9	4.9	0
30	5.8	12.1	2.0	1.4	0	142.0	63.0	14.1	4.9	0
31	6.7	12.0	2.0	1.5	0	141.9	62.8	14.0	4.9	0
32	7.5	11.9	2.0	1.5	0	139.5	61.1	13.9	4.9	0
33	5.0	12.0	1.0	1.5	0	138.2	29.0	13.0	6.6	2
34	5.8	12.1	1.0	1.5	0	139.7	41.6	13.1	6.6	1
35	12.5	12.2	1.0	1.4	0	118.0	44.1	13.2	6.6	0
36	4.2	12.0	1.5	1.5	0	128.5	29.5	13.5	5.8	2
37	5.0	12.2	1.5	1.5	0	135.0	45.3	13.7	5.8	1
38	3.3	12.1	2.0	1.5	0	135.8	52.8	14.1	4.9	1

相構成      0: 1-12相のみ  
               1: 1-12相+ $\alpha$ -Fe  
               2: 1-12相+2-17相+ $\alpha$ -Fe

## 【0034】

z (Si量) が 1.0、1.5 および 2.0 のいずれの場合においても y (Ti量) が (8.3-1.7×z) 未満であると、 $\alpha$ -Fe、さらには 2-17相が析出する (試料 No. 33、34、36~38)。一方、y (Ti量) が 12.5 と 12 を超えると飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) が 120 emu/g 未満と低下する (試料 No. 35)。

以上に対して、y (Ti量) が (8.3-1.7×z) ~ 12 の範囲にあると、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ 130 あるいは 140 emu/g 以上の飽和磁化、50 あるいは 55 kOe 以上の異方性磁界を得ることができる (試料 No. 23~32)。

## 【0035】

## &lt;実験例 4&gt;

実験例 1 と同様にして Nd-(Ti<sub>8.3</sub>Fe<sub>91.7</sub>)<sub>12</sub>-Si<sub>2.0</sub>-N<sub>v</sub> の組成となるように試料を作製して、化学組成の分析、構成される相の同定、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) 及び異方性磁界 (H<sub>A</sub>) の測定を行った。その結果を表 4 に示す。

なお、実験例 4 は、相構成、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) 及び異方性磁界 (H<sub>A</sub>) に対する、v (N量) の影響を確認するために行った実験である。

## 【0036】

【表4】

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	$\sigma_s$ [emu/g]	H <sub>A</sub> [kOe]	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
39	8.3	12.2	1.1	0.4	0	125.2	35.2	13.3	6.4	0
40	8.2	12.0	1.1	1.0	0	134.2	45.9	13.1	6.4	0
41	8.2	11.9	1.0	1.9	0	139.8	56.8	12.9	6.6	0
42	8.1	11.9	1.0	2.5	0	137.2	55.1	12.9	6.6	0
43	8.2	12.2	1.0	0.0	0	116.4	17.1	13.2	6.6	0
44	8.3	12.0	1.0	3.5	0	128.4	32.4	13.0	6.6	1

相構成 0: 1-12相のみ  
 1: 1-12相+ $\alpha$ -Fe  
 2: 1-12相+2-17相+ $\alpha$ -Fe

## 【0037】

v (N量) が0では飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) および異方性磁界 ( $H_A$ ) とともに低い (試料No. 43)。一方、v (N量) が3.5と3を超えると $\alpha$ -Feが析出する (試料No. 44)。

以上に対して、v (N量) が0.1~3の範囲にあると、1-12相単相、換言すれば硬質磁性相単相の組織となり、かつ120 emu/g以上の飽和磁化、30 kOe以上の異方性磁界を得ることができる (試料No. 39~42)。飽和磁化 ( $\sigma_s$ )、異方性磁界 ( $H_A$ ) の観点からすると、v (N量) は、0.5~2.7、さらには1.0~2.5の範囲とすることが望ましい。

## 【0038】

## &lt;実験例5&gt;

実験例1と同様にして表5に示す各試料を作製して、構成される相の同定、飽和磁化 ( $\sigma_s$ ) 及び異方性磁界 ( $H_A$ ) の測定を行った。その結果を表5に示す。

なお、実験例5は、Nd-(Ti<sub>8.3</sub>Fe<sub>91.7-w</sub>Co<sub>w</sub>)<sub>12</sub>-Si<sub>z</sub>-N<sub>1.5</sub>におけるw (Co量) 依存性を確認するための実験である。

## 【0039】

【表5】

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	$\sigma_s$ [emu/g]	H <sub>A</sub> [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
45	8.2	12.1	0.25	1.6	9.1	155.2	54.1	12.4	7.9	0
46	8.1	12.0	0.25	1.5	18.2	161.5	56.3	12.3	7.9	0
47	8.1	12.0	0.25	1.7	27.3	159.3	54.5	12.3	7.9	0
48	8.2	12.0	1.0	1.5	9.1	148.3	57.2	13.0	6.6	0
49	8.1	12.0	1.0	1.6	18.2	152.7	59.6	13.0	6.6	0
50	8.1	12.0	1.0	1.5	27.3	149.3	58.6	13.0	6.6	0

相構成 0: 1-12相のみ  
 1: 1-12相+ $\alpha$ -Fe  
 2: 1-12相+2-17相+ $\alpha$ -Fe

## 【0040】

z (Si量) が0.25および1.0のいずれの場合でも、w (Co量) を増やしていくと飽和磁化 ( $\sigma_s$ )、異方性磁界 ( $H_A$ ) が向上し、w (Co量) が20程度でその効率がピークとなることがわかる。したがって、Coが高価であることをも考慮すると、w (Co量) は30以下とすることが望ましく、10~25の範囲とすることがより望ましい。また、この範囲のw (Co量) において、組織は1-12相の単相である。

## 【0041】

## &lt;実験例6&gt;

高純度のNd、Fe、Ti、Siメタルを、原料に用い、合金組成としてNd-(Ti<sub>8.3</sub>Fe<sub>91.7-w</sub>Co<sub>w</sub>)<sub>12</sub>-Si<sub>z</sub>の組成となるように、Ar雰囲気中でのアーク溶解法により試料を作製した。続いてこの合金をスタンプミルにて粉碎し目の開きが38 $\mu$ mのふるいを通した後に、平均粒径1 $\mu$ m以下のC粉末と混合し、400~600℃の温度で24時間、Ar雰囲気中で保持する熱処理を行った。熱処理後の各試料について、化学組成の分析、構成される相の同定を行うとともに、飽和磁化( $\sigma_s$ )及び異方性磁界( $H_A$ )の測定を行った。その結果を表6に示す。

【0042】

【表6】

試料No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	C (v)	Co (w)	$\sigma_s$ [emu/g]	$H_A$ [kOe]	Fe+Co+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	相構成
51	8.2	12.1	0.25	1.5	0	140.2	43.5	12.4	7.9	0
52	8.3	12.2	1.0	1.5	0	138.5	44.8	13.2	6.6	0
53	8.3	12.0	2.0	1.5	0	132.6	38.5	14.0	4.9	0
54	8.2	12.2	0.25	1.5	19.2	152.3	47.5	12.5	7.9	0
55	8.2	12.0	0.25	2.0	0	138.6	41.3	12.3	7.9	0
56	8.3	12.1	1.0	2.0	0	135.2	42.9	13.1	6.6	0
57	8.2	12.1	2.0	2.0	0	129.5	37.1	14.1	4.9	0
58	8.3	12.0	0.25	2.0	18.3	150.9	45.5	12.3	7.9	0
59	8.2	12.2	1.0	0	0	116.4	17.1	13.2	6.6	0

相構成  
 0: 1-12相のみ  
 1: 1-12相+ $\alpha$ -Fe  
 2: 1-12相+2-17相+ $\alpha$ -Fe

【0043】

Nの代わりにCを添加することによっても、1-12相の単相組織を得ることができる。とともに、120emu/g以上の飽和磁化、30kOe以上の異方性磁界を得ることができる。このとき、CはNと同様の役割を果たしている。

また、Ndの1~25%をPrで置換した場合においても実施例と同等の結果を得ることができる。

【0044】

次に、本発明の永久磁石粉末の組織について説明する。

本発明の永久磁石粉末は、その結晶粒径が平均で200nm以下、望ましくは100nm以下、さらに望ましくは80nm以下と微細である。このように微細な組織を有することにより、本発明は永久磁石粉末として必要な保磁力を具現することができる。本発明においてこのような微細な組織を得る手段は後述する。なお、結晶粒径は熱処理した急冷合金をTEMにより観察し個々の粒子を認識した後、個々の粒子の面積を画像処理によって求め、その値と同面積となる円の直径として算出した値である。平均結晶粒径は1試料あたり100個程度の結晶粒について計測を行い、全測定粒子の結晶粒径の平均値とした。

微細な結晶組織を有する本発明の永久磁石粉末は、ThMn<sub>12</sub>相が主相、より望ましくはThMn<sub>12</sub>相の単相組織とする。なお、ThMn<sub>12</sub>相の単相組織か否かは前述した基準にしたがって判断する。

【0045】

次に本発明の永久磁石粉末の製造方法を説明する。

本発明の永久磁石粉末は、前述のように微細な結晶組織を有するところに特徴があるが、この微細な結晶組織を得るのにいくつかの手法がある。例えば、溶湯急冷法を用いる方法、メカニカルグラインディングあるいはメカニカルアロイングを用いる方法、HDDR (Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination) 法を用いる方法である。以下では、溶湯急冷法を用いた製造方法について説明する。

溶湯急冷法を用いた製造方法は、溶湯急冷工程、熱処理工程、窒化処理工程の主要な 3 つの工程を有している。以下、各工程について順次説明する。

#### 【0046】

##### <溶湯急冷工程>

溶湯急冷工程は、前述した組成となるように配合された原料金属を溶解して溶湯を得た後、この溶湯を急冷凝固する。具体的な凝固法としては、単ロール法、双ロール法、遠心急冷法、ガスアトマイズ法等が存在するが、単ロール法を用いることが望ましい。単ロール法では、合金溶湯をノズルから吐出して冷却ロール周面に衝突させることにより、合金溶湯を急速に冷却し、薄带状または薄片状の急冷合金を得る。単ロール法は、他の溶湯急冷法に比べ、量産性が高く、急冷条件の再現性が良好である。

#### 【0047】

急冷凝固された合金は、その組成、冷却ロールの周速度によって異なるが、アモルファス単相、アモルファス相と結晶相の混相、結晶相単相のいずれかの組織形態を呈する。アモルファス相は、後に行う熱処理によって微結晶化される。一つの尺度として、冷却ロールの周速度が大きくなれば、アモルファスの占有する割合が高くなる。

#### 【0048】

冷却ロールの周速度が速くなれば、得られる急冷合金が薄くなるため、より均質な急冷合金が得られる。本発明にとって最も望ましいのは、冷却凝固されたままの状態最終的に得たい微結晶組織を有していることであるが、これを実現することは容易ではない。一方、アモルファス相単相の組織を得た後に、熱処理によって微結晶化することももちろん可能であるが、先行して形成された核に基づく結晶粒が異常成長して粗大な結晶粒を生じさせるおそれがある。したがって、本発明にとって望ましい形態は、微結晶相がリッチで残部がアモルファス相の凝固組織を得ることである。

そのためには、冷却ロールの周速度は、通常、 $10 \sim 100 \text{ m/s}$ 、好ましくは  $15 \sim 75 \text{ m/s}$ 、さらに好ましくは  $25 \sim 75 \text{ m/s}$  の範囲とする。冷却ロールの周速度が  $10 \text{ m/s}$  未満にすると結晶粒が粗大化し、所望の微細構造が得られ難く、冷却ロールの周速度が  $100 \text{ m/s}$  を超えると合金溶湯と冷却ロール周面との密着性が悪くなって熱移動が効果的に行われなくなる。また、設備コストも高くなる。なお、溶湯急冷工程は、Ar ガス、N<sub>2</sub> ガス等の非酸化性雰囲気で行うことが望ましい。

#### 【0049】

##### <熱処理工程>

溶湯急冷工程によって得られた急冷合金は、次いで熱処理に供される。この熱処理は、急冷合金がアモルファス相単相の場合には、本発明で要求される粒径の微結晶を生成する。また、急冷合金がアモルファス相と結晶相の混相の場合には、アモルファス相を微結晶化し、加えて結晶粒を本発明で要求される粒径に制御する。さらに、急冷合金が結晶相の単相組織である場合には、その結晶粒を本発明で要求される粒径に制御する。したがって、急冷合金の状態で本発明の永久磁石粉末が要求する微細な組織が得られない限り、この熱処理を施す必要がある。

この熱処理における処理温度は、 $600 \sim 850^\circ\text{C}$ 、望ましくは  $650 \sim 800^\circ\text{C}$ 、さらに望ましくは  $670 \sim 750^\circ\text{C}$  である。処理時間は処理温度にもよるが、通常、 $0.5 \sim 120 \text{ h}$  程度とする。この熱処理は、Ar、He、真空等の非酸化性雰囲気で行なうことが望ましい。

#### 【0050】

##### <窒化処理工程>

熱処理後、急冷合金に窒化処理を施す。侵入型元素である N については、N をもともと含む原料を用いることもできるが、N 以外の元素を含む組成物を製造した後に、N を含む気体または液体中で処理（窒化）することにより N を侵入させることが望ましい。N を侵入させることのできる気体としては、N<sub>2</sub> ガス、N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> 混合ガス、NH<sub>3</sub> ガス、これらの混合ガスを用いることができる。また、これらのガスを高圧ガスとして処理することが、窒化処理を迅速化する上で望ましい。

## 【0051】

窒化処理の温度は200～450℃、望ましくは350～420℃とし、窒化処理時間は0.2～200hrの範囲で適宜選択すればよい。また、Cを侵入させる処理（炭化処理）についても同様で、Cをもともと含む原料を用いることもできるし、C以外の元素を含む組成物を製造した後に、Cを含む気体または液体中で加熱処理することもできる。あるいは、Cを含む固体とともに加熱処理することによりCを侵入させることもできる。Cを侵入させることのできる気体としては $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 等が掲げられる。また、Cを含む固体としては、カーボンプラックを用いることができる。これらによる炭化においても、窒化と同様の温度、処理時間の範囲内で適宜条件を設定することができる。

## 【0052】

以上が本発明の永久磁石粉末を得るための基本的な工程であるが、溶湯急冷法で得られた合金を、熱処理工程前、窒化処理工程前又は窒化処理工程後のいずれかの段階で粉碎することができる。溶湯急冷法で得られた合金は、通常、ボンド磁石用の永久磁石粉末に要求されるサイズと異なっているからである。粉碎はArや $\text{N}_2$ 等の不活性ガス中において行う。

永久磁石粉末の平均粒径は特に限定されないが、同一粒子中に結晶性の大きく異なる領域ができるだけ存在しないような粒径であることが望ましく、また、永久磁石粉末として使用可能な粒径であることが望ましい。具体的には、ボンド磁石に適用する場合、平均粒径は、通常、10 $\mu\text{m}$ 以上とすることが望ましいが、十分な耐酸化性を得るためには、平均粒径を望ましくは30 $\mu\text{m}$ 以上、より望ましくは50 $\mu\text{m}$ 以上、さらに望ましくは70 $\mu\text{m}$ 以上とする。また、この程度の平均粒径とすることにより、高密度のボンド磁石とすることができる。一方、平均粒径の上限は、望ましくは500 $\mu\text{m}$ 、より望ましくは250 $\mu\text{m}$ である。なお、ここでいう平均粒径は、メディアン径D50により特定することができる。D50は、径の小さな粒子から質量を加算していった、その合計質量が全粒子の合計質量の50%となったときの粒径、すなわち粒度分布グラフにおける累積頻度である。

## 【0053】

以上で得られた永久磁石粉末は、ボンド磁石に供することができる。ボンド磁石は、永久磁石粉末を構成する粒子をバインダで結合することにより作製される。ボンド磁石はその製造方法によりいくつかの種類がある。例えば、プレス成形を用いるコンプレッションボンド磁石、射出成形を用いるインジェクションボンド磁石がある。バインダとしては、各種樹脂を用いることが望ましいが、金属バインダを用いてメタルボンド磁石とすることもできる。樹脂バインダの種類は特に限定されず、エポキシ樹脂やナイロン等の各種熱硬化性樹脂や各種熱可塑性樹脂から目的に応じて適宜選択すればよい。金属バインダの種類も特に限定されない。また、永久磁石粉末に対するバインダの含有比率や成形時の圧力等の各種条件にも特に制限はなく、通常の範囲から適当に選択すればよい。ただし、結晶粒の粗大化を防ぐために、高温の熱処理が必要な方法は避けることが好ましい。

## 【0054】

以上では溶湯急冷法を用いて微細結晶組織を得る例について説明したが、本発明はこの方法に限定されない。他の方法としては、メカニカルグラインディングを用いる方法がある。この方法は、メカニカルグラインディング工程、熱処理工程、窒化処理工程の主要な3つの工程を有している。熱処理工程、窒化処理工程は前述した溶湯急冷法を用いた方法と同様であるので、その説明は省略する。

メカニカルグラインディングは、所定粒径とされた合金粒子に機械的な衝撃を継続的に加えることにより、結晶組織であったものをアモルファス相に変化させることができる。機械的な衝撃は、粉碎機として知られるボールミル、シェーカーミル、振動ミルを用いることにより付与することができる。これらの粉碎機で合金粒子を処理することにより、粒子の組織をアモルファスとすることができるのである。

## 【0055】

合金粒子は常法に従って製造することができる。例えば、所定組成のインゴットを作製

した後に、そのインゴットを粉砕することにより得ることができる。あるいは、溶湯急冷法で得られた薄帯又は薄片をメカニカルグライディングの対象とすることもできる。この場合、当初よりアモルファス状態となっている薄帯又は薄片に適用する必要がないことは言うまでもない。

#### 【0056】

メカニカルグライディングにより、アモルファス化された合金粉末は、熱処理工程及び窒化処理工程を順次経ることにより、本発明の永久磁石粉末を得ることができる。また、この永久磁石粉末を用いて本発明のボンド磁石を得ることができる。

#### 【0057】

微細な結晶組織を得る手法として、水素雰囲気中で高温に保持した後に水素を取り除く熱処理（HDDR：Hydrogenation-Decomposition-Desorption-Recombination）がある。本発明はこのHDDRを用いて微細な結晶組織を得ることもできる。HDDRが施された粉末に対して、熱処理工程及び窒化処理工程を順次施すことにより、本発明の永久磁石粉末を得ることができる。また、この永久磁石粉末を用いて本発明のボンド磁石を得ることができる。

#### 【実施例1】

#### 【0058】

以下、本発明を具体的な実施例に基づいて説明する。

次の組成になるよう秤量した原料をArガス雰囲気中で溶解し急冷凝固を行った。急冷条件は以下の通りである。

得られた合金は厚さが20 $\mu$ mのフレーク状であった。これらをArガス雰囲気中にて800℃で2hr保持する熱処理を施した。

さらにスタンプミルにて75 $\mu$ mのふるいを通過する大きさまで粉砕し、粉砕粉に窒化処理を施した。窒化条件は、400℃×64hr、N<sub>2</sub>フロー（大気圧）である。

#### 【0059】

- ・組成：Nd<sub>1</sub>Fe<sub>9.15</sub>Co<sub>2.0</sub>Ti<sub>0.85</sub>Si<sub>0.2</sub>
- ・単ロール法（ロール材質：Cu） ・ノズル孔径： $\phi$ 1mm ・噴出ガス圧：0.5kg/cm<sup>2</sup>
- ・溶湯温度：1400℃ ・ロール周速（Vs）：15、25、50、75m/s

#### 【0060】

急冷凝固後のフレーク（試料）及び熱処理後の試料について、XRD（X-Ray Diffractometer、X線回折装置）により相構成を観察した。その結果を図1及び図2に示す。なお、図1は急冷凝固後の試料についての観察結果を、また図2は熱処理後の試料についての観察結果を示している。

図1に示すように、ロール周速（Vs）が15m/s、25m/sで得られた試料は、ThMn<sub>12</sub>相のピークが観察されているのに対し、ロール周速（Vs）が50m/s、75m/sで得られた試料はThMn<sub>12</sub>相のピークが観察されずアモルファスに特有な回折線となっている。

図2に示すように、熱処理後には、いずれのロール周速においてもThMn<sub>12</sub>相が主相を占めることが確認された。

#### 【0061】

図3はロール周速（Vs）が25m/sで得られた熱処理後の試料の組織を、図4はロール周速（Vs）が75m/sで得られた熱処理後の試料の組織をTEM（Transmission Electron Microscope、透過型電子顕微鏡）で観察した結果を示す図である。図3及び図4に示すように、熱処理後には極めて微細な結晶構造を呈することが確認できた。ただし、ロール周速（Vs）によって熱処理後の組織は以下のような差異がある。ロール周速（Vs）が25m/sで得られた試料は粒径が25nm程度の結晶が多く観察され、最大粒径が50nm程度である。これに対して、75m/sで得られた試料は粒径が10nm程度の結晶が多く観察され、最大粒径が100nm程度である。



## 【0062】

次に、急冷凝固後、熱処理後及び窒化処理後の試料の磁気特性をVSMにて測定した（印加磁界：20kOe）。その結果を表7に示す。なお、窒化処理後の試料のN含有量は、以下の通りである。

ロール周速 (Vs) = 25 m/s : 2.93 wt %

ロール周速 (Vs) = 75 m/s : 2.79 wt %

表7に示すように、熱処理後に窒化処理を施すことにより、保磁力 (Hcj) 及び残留磁化 ( $\sigma_r$ ) とともに向上して永久磁石粉末として十分な特性が得られることが確認された。なお、表7には、以下の比較例による粉末についての磁気特性の測定結果を併せて示しているが、保磁力 (Hcj) 及び残留磁化 ( $\sigma_r$ ) とともに、実施例に比べて低い値に留まっている。

## 【0063】

【表7】

	ロール周速	工程	$\sigma_r$	Hcj
	(m/s)		(emu/g)	(Oe)
本発明	15	急冷後	26	500
		熱処理後	31	620
		窒化後	36	2,150
	25	急冷後	12	120
		熱処理後	44	920
		窒化後	86	7,920
	50	急冷後	12	80
		熱処理後	45	980
		窒化後	88	8,100
	75	急冷後	8	80
		熱処理後	51	1,010
		窒化後	84	7,860
比較例	鋳込み合金	鋳込み後	10	120
		—		
		窒化後	24	400

## 【0064】

比較例：実施例と同様の組成となるよう原料を秤量し、高周波溶解にて溶解後、水冷Cu鋳型に鋳込み合金を作製した（合金厚み10mm）。この合金を実施例と同様にスタンプミルで粉砕した後に、やはり実施例と同様に熱処理及び窒化処理を施して粉末を得た。

## 【0065】

次に、窒化処理された粉末（ロール周速 (Vs) が50 m/sのもの）に対し3 wt %のエポキシ樹脂を混合・攪拌し、 $\phi 10$  mmの円柱キャビティを有する金型で成形圧力6 ton/cm<sup>2</sup>にて成形し、その成形体を150℃で4hrキュア処理を施しボンド磁石とした。ボンド磁石はB-Hトレーサにて磁気特性を測定した（印加磁界：25kOe）。その結果は以下の通りである。

Br = 6700 G、Hcj = 7980 Oe、(BH) max = 8.5 MGOe

## 【実施例2】

## 【0066】

表8に示す組成を有する急冷凝固合金を作製した後に、熱処理及び窒化処理を施した。なお、急冷凝固、熱処理及び窒化処理の条件は以下の通りである。窒化処理後に磁気特性

を測定した結果を表8に示す。

【0067】

<急冷凝固>

・単ロール法（ロール材質：Cu） ・ノズル穴径： $\phi 1\text{ mm}$  ・噴出ガス圧： $0.5\text{ kg/cm}^2$

・溶解温度： $1400^\circ\text{C}$

・ロール周速（Vs）： $50\text{ m/s}$

<熱処理>

Arガス雰囲気中にて $800^\circ\text{C}$ で2hr保持

<窒化处理>

N<sub>2</sub>ガスフロー（大気圧）中で $400^\circ\text{C}$ 、64hr保持

【0068】

【表8】

実施例No.	Ti (y)	Fe+Ti (x)	Si (z)	N (v)	Co (w)	Fe+Ti+Si (x+z)	Tiの下限値 8.3-1.7z	$\sigma_r$ [emu/g]	Hcj (Oe)
1	8.3	11.9	0.2	1.6	0	12.1	8.0	79	5,880
2	8.1	11.9	2.0	1.4	0	13.9	4.9	75	7,900
3	8.0	11.2	1.0	1.6	0	12.2	6.6	72	6,600
4	8.2	10.1	2.0	1.6	0	12.1	4.9	67	7,300
5	8.2	12.5	2.0	1.5	0	14.5	4.9	76	7,560
6	6.6	12.1	1.0	1.3	0	13.1	6.6	80	7,220
7	6.7	12.0	1.5	1.4	0	13.5	5.8	79	8,470
8	6.7	12.0	2.0	1.5	0	14.0	4.9	78	8,750
9	8.3	12.2	1.1	0.4	0	13.3	6.4	69	2,750
10	8.1	11.9	1.0	2.5	0	12.9	6.6	76	6,730
11	8.2	12.1	0.3	1.5	0	12.4	7.9	77	4,200
12	8.3	12.0	2.0	1.5	0	14.0	4.9	73	3,300
13	8.2	12.2	0.3	1.5	19.2	12.5	7.9	84	5,000
14	8.3	12.0	0.3	2.0	18.3	12.3	7.9	83	4,590
比較例1	8.3	12.1	0	1.4	0	12.1	8.3	32	600
比較例2	8.3	12.1	2.5	1.4	0	14.6	4.1	29	800

【図面の簡単な説明】

【0069】

【図1】急冷凝固後のフレークについて、XRDにより相構成を観察した結果を示す図である。

【図2】熱処理後の試料について、XRDにより相構成を観察した結果を示す図である。

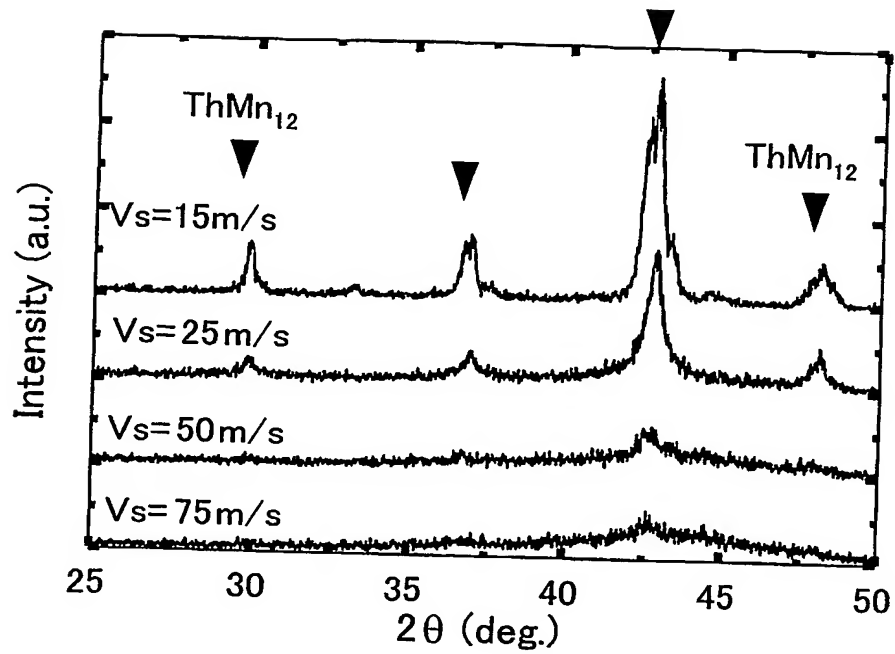
【図3】ロール周速（Vs）が $25\text{ m/s}$ で得られたフレークを熱処理した後の組織をTEMにより観察した結果を示す図である。

【図4】ロール周速（Vs）が $75\text{ m/s}$ で得られたフレークを熱処理した後の組織をTEMにより観察した結果を示す図である。

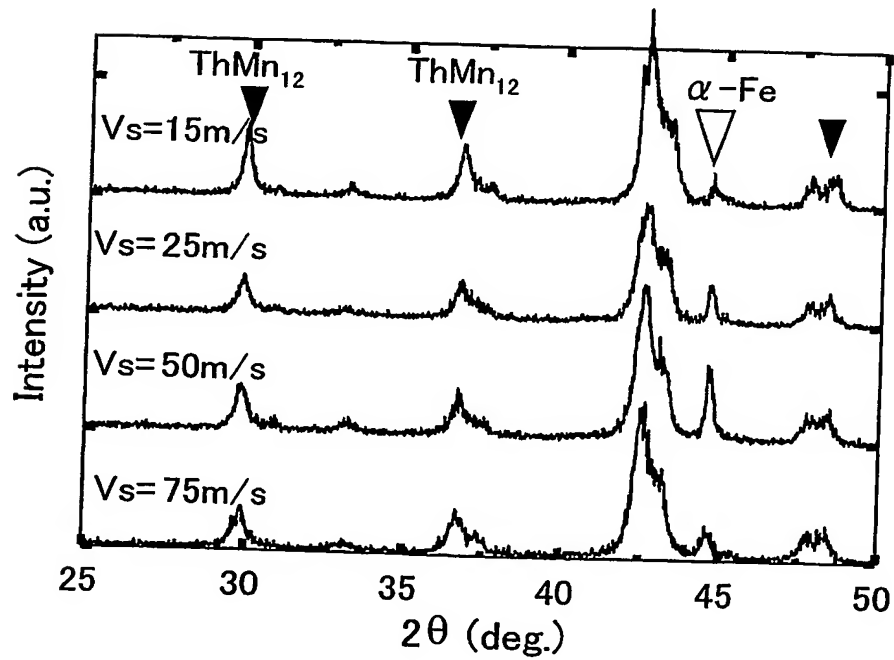
【図5】実験例で得られた試料のX線回折の結果を示すチャートである。

【図6】実験例で得られた試料の熱磁気曲線である。

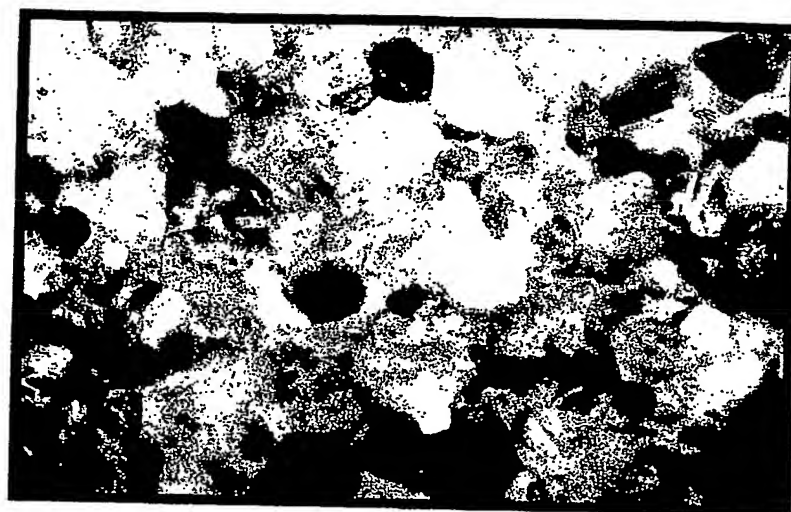
【書類名】 図面  
【図 1】



【図 2】



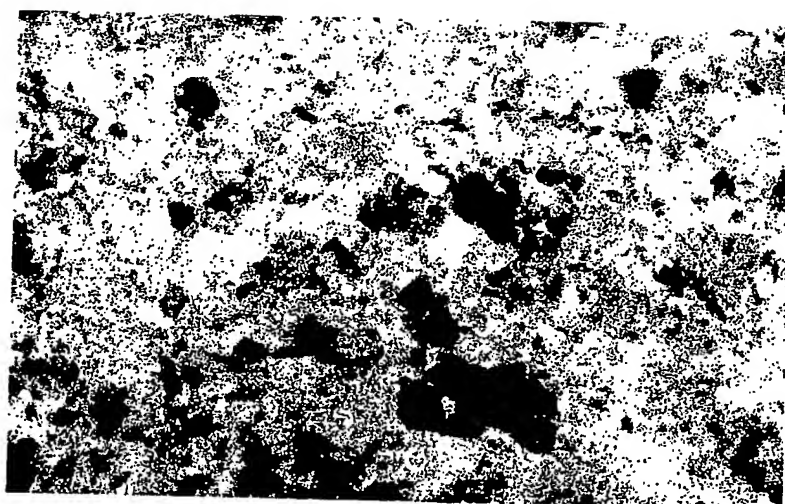
【図 3】



50nm

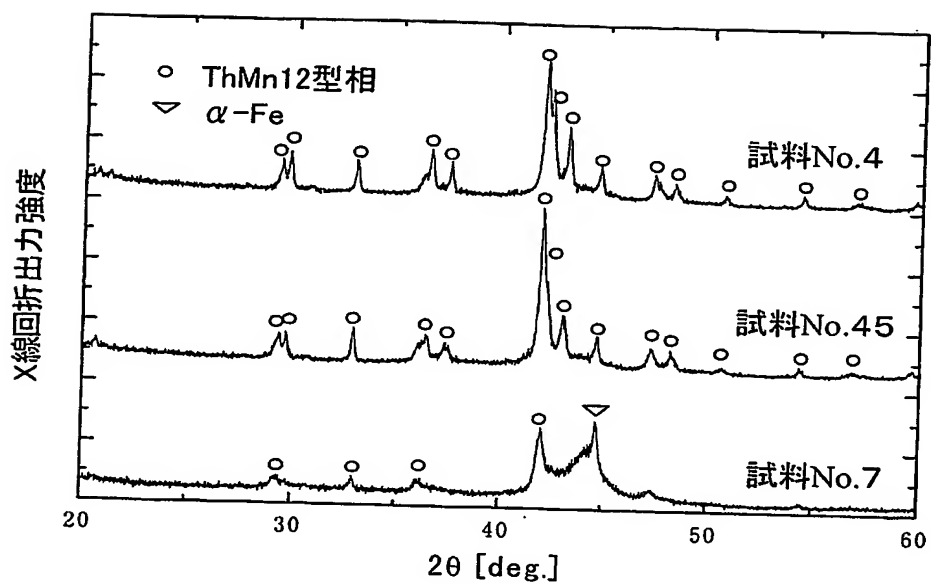
BEST AVAILABLE COPY

【図 4】

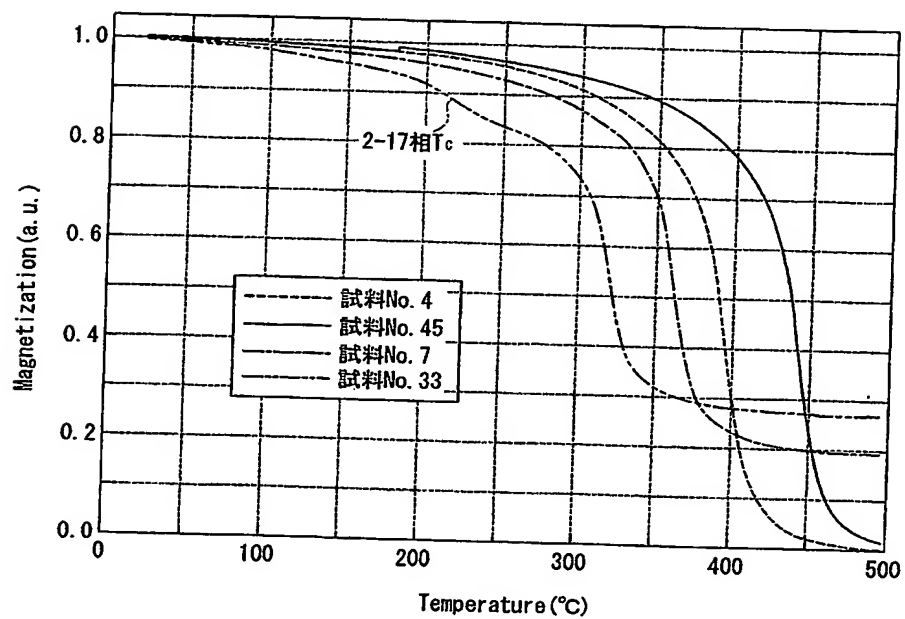


50nm

【図5】



【図6】



## 【書類名】 要約書

## 【要約】

【課題】 希土類元素としてNdを用いた場合でもThMn<sub>12</sub>相を容易に生成することのできる永久磁石粉末及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 一般式  $R (Fe_{100-y-w}Co_wTi_y)_x Si_z A_v$  (ただし、Rは希土類元素の1種又は2種以上であるとともにその50モル%以上がNd、AはN及びCの1種又は2種) からなり、前記一般式のモル比が、 $x = 10 \sim 12.5$ 、 $y = (8.3 - 1.7 \times z) \sim 12$ 、 $z = 0.2 \sim 2$ 、 $v = 0.1 \sim 3$ 、 $w = 0 \sim 30$ であるとともに、 $(Fe + Co + Ti + Si) / R > 12$ を満足する組成を有し、平均結晶粒径が200nm以下である粒子の集合からなることを特徴とする永久磁石粉末。

【選択図】 図5

特願 2003-421463

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

2003年 6月27日

名称変更

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

TDK株式会社